

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-100189  
(P2001-100189A)

(43)公開日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 2 F 1/1334		G 0 2 F 1/1334	2 H 0 8 8
C 0 9 K 19/02		C 0 9 K 19/02	2 H 0 8 9
19/54		19/54	B 4 H 0 2 7
			Z 5 C 0 9 4
G 0 2 F 1/13	1 0 2	G 0 2 F 1/13	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-274012

(22)出願日 平成11年9月28日(1999.9.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年9月28日 中央印刷株式会社発行の「1999年日本液晶学会討論会講演予稿集」に発表

(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(71)出願人 000004341  
日本油脂株式会社  
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号  
(71)出願人 000125602  
梶山 千里  
福岡県福岡市東区箱崎1-28-1  
(74)代理人 100087675  
弁理士 筒井 知

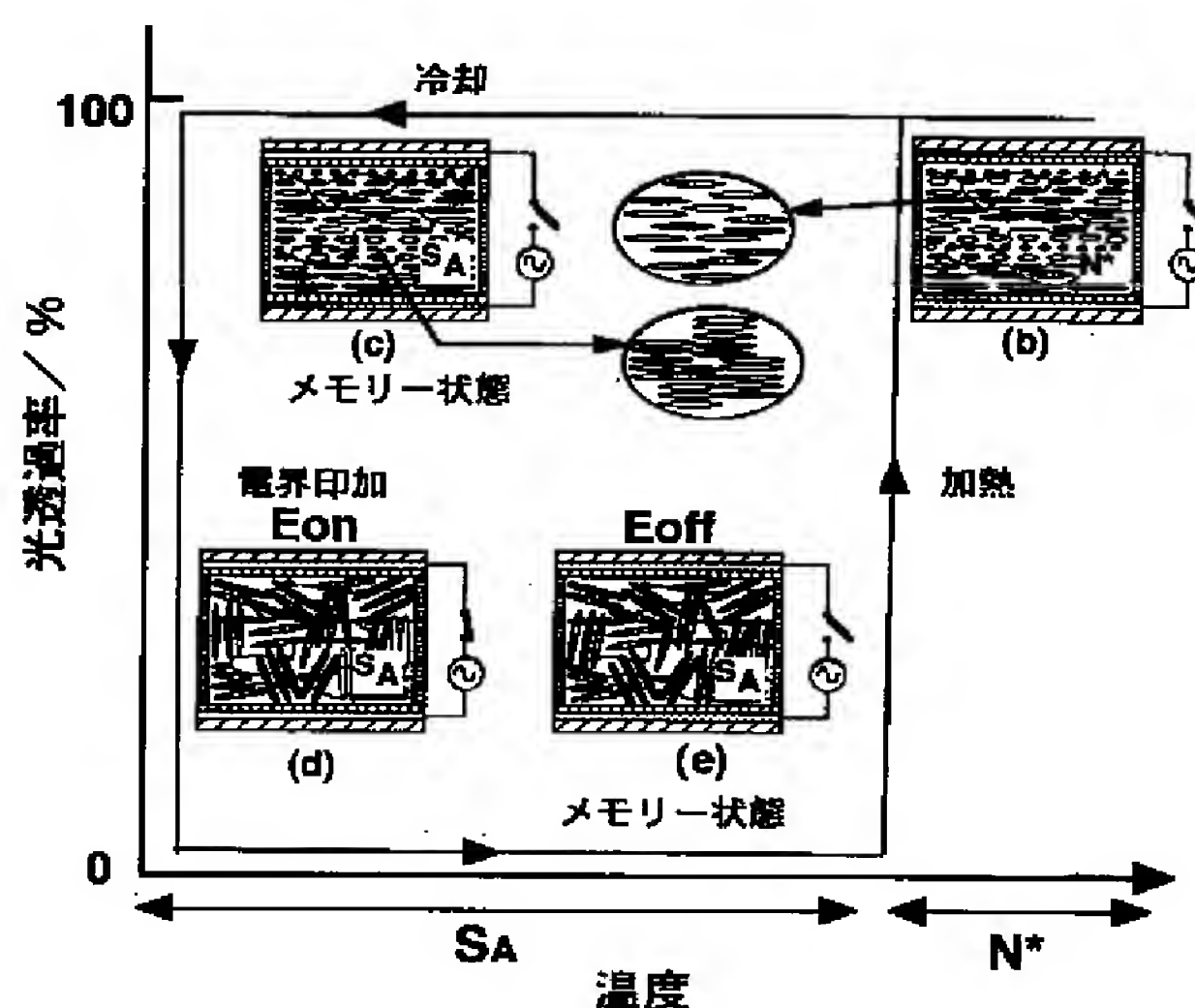
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子ネットワークを利用する熱書き込み用液晶光学材料

(57)【要約】

【課題】 熱電気光学効果を利用して白濁状態に情報を透明状態として書き込むことができるヒートモード型の書き込みと電界効果による消去ができる可逆的光スイッチングメモリ機能を発現し、室温を含む広い温度範囲にわたって安定したメモリ能を有し、レーザー光による低出力で高速の熱書き込みが可能であり、高いコントラストを有する液晶光学材料を提供する。

【解決手段】 平行配向処理を施したセルに、光重合性モノマー、正の誘電率異方性を有する低分子液晶、およびカイラルドーパントを含有し重合開始剤がドーパされた液晶混合物であって、室温付近でスメクチックA相を呈し、それよりも高温でカイラルネマチック相を呈する液晶混合物を等方相状態で注入した後、冷却してカイラルネマチック相とし該カイラルネマチック相状態で光重合させ、その後、上記スメクチック相を呈する温度に冷却し該温度において電界を印加することにより形成された白濁状態を初期状態とする高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント三元複合系またはこれに熱感応性色素を加えた四元複合系から成る液晶光学材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平行配向処理を施したセルに、光重合性モノマー、正の誘電率異方性を有する低分子液晶、およびカイラルドーパントを含有し重合開始剤がドーパされた液晶混合物であって、室温付近でスメクチックA相を呈し、それよりも高温でカイラルネマチック相を呈する液晶混合物を等方相状態で注入した後、冷却してカイラルネマチック相とし該カイラルネマチック相状態で光重合させ、その後、上記スメクチック相を呈する温度に冷却し該温度において電界を印加することにより形成された白濁状態を初期状態とする高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント三元複合系から成ることを特徴とする液晶光学材料。

【請求項2】 熱感応性色素を加えた四元複合系から成ることを特徴とする請求項2の液晶光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱相転移によるメモリー性光スイッチング機能を有し、熱書き込み用液晶表示装置や記録媒体として利用することができる新規な液晶光学材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】近年、地球環境を保護し資源を節約する観点から、情報の記録と消去が繰り返し可能な記録表示材料が求められており、この要請に応じるものとしてスメクチックA ( $S_A$ ) 液晶を用いた液晶材料が有望視されている。現在まで製品化されたメモリー性を示す熱書き込み用液晶表示素子は、 $S_A$  低分子液晶やカイラル剤をドーパした $S_A$  低分子液晶の $S_A \rightleftharpoons$ 等方相 ( $I$ )、 $S_A \rightleftharpoons$ ネマチック ( $N$ ) 相 $\rightleftharpoons$  ( $I$ ) および $S_A \rightleftharpoons$ カイラルネマチック ( $N^*$ ) 相 $\rightleftharpoons$  ( $I$ ) 熱相転移に基づく液晶の組織変化(熱光学効果)を利用している。

(H. Melchior, F. J. Kahn, D. Maydan, D. B. Fraser, Appl. Phys. Lett., 21, 392, (1972)., D. Maydan, H. Melchior, F. J. Kahn, Proc. IEEE Conference on Display Devices, 166, (1972).)。それらの動作原理は、配向処理を施した2枚の透明電極ガラス基板の間に液晶をサンドイッチしたセルへ電界印加によって垂直配向(ホメオトロピック配向)させ透明状態にした初期状態〔正の誘電率異方性液晶分子を用いる場合。負の誘電率異方性液晶分子を用いる場合には、平方配向(ホモジニアス配向)させて初期状態とする〕から、書き込むべき情報に従って局所的に液晶を加熱して液晶分子の配列がランダムとなる  $I$  相にした後に急冷することによって、 $N$  ( $N^*$ ) 相に応じた光散乱状態(白濁状態)で情報をメモリーさせるというものである。情報の消去は、一般に、液晶に電界を印加して再度液晶分子を垂直配向させ透明状態にすることによって行われる。

【0003】すなわち、従来の熱書き込み用液晶材料では、専ら、初期透明状態に情報を白濁(光散乱)状態と

して熱書き込みするモードである。近年、電子(電紙)ディスプレイの実用化が望まれており、初期白濁状態に情報を透明状態として熱書き込みするペーパーホワイト表示モードが求められているが、従来の液晶材料は高分子／液晶複合膜などに見られるようにコントラストの低いものである。

【0004】また、このような熱書き込み用液晶材料においては、高品質の情報書き込みが確保されるよう良好な光散乱(白濁)状態を得るためには必ず  $I$  相まで加熱する必要がある。そして、熱書き込み時間を短縮し、かつコントラストを向上させるためには、加熱により室温から  $S_A \rightarrow N$  ( $N^*$ )  $\rightarrow I$  熱相転移させた  $I$  相からできるだけ急速に降温させ  $I \rightarrow N$  ( $N^*$ )  $\rightarrow S_A$  熱相転移させなければならない。つまり、熱書き込み後のコントラスト(光散乱状態)は加熱温度および冷却速度に依存することになり、装置システムの精密な温度制御が必要であるが、従来の熱書き込み用液晶材料は、熱書き込み速度やコントラストの点で充分ではない。

【0005】さらに、従来の熱書き込み用液晶材料は、情報の書き込みを行う光散乱(白濁)状態の  $N$  相 ( $N^*$  相)は室温を含む広い温度範囲にわたっており、 $I$  相まで加熱するのにエネルギーと時間を必要としたり、室温における長期メモリーの安定性やメモリーされる光散乱強度が充分でない等の問題もある。また、加熱手段にレーザーを使用する場合、従来の熱書き込み用液晶光学材料は、実用化に必要な熱書き込み時間を得るには数Wの出力が必要であり、低出力(数mW)半導体レーザーを内蔵したライトペンでの熱書き込みが望まれている。

【0006】本発明の目的は、熱電気光学効果を利用して白濁状態に情報を透明状態として書き込むことができるヒートモード型の書き込み、電界効果による消去という可逆的光スイッチングメモリー機能を発現する新しいタイプの熱書き込み光学材料であって、特に、室温を含む広い温度範囲にわたって安定したメモリー能を有し、レーザー光による低出力で高速の熱書き込みが可能であり、高いコントラストを有する液晶光学材料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、室温付近で  $S_A$  であり高温で  $N^*$  相である  $S_A \rightleftharpoons N^*$  熱相転移を示し初期白濁状態を有する(高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント)三元複合系およびこれに熱反応性色素を加えた四元複合系から成る液晶組成物を構築することによって上記の目的を達成したものである。

【0008】すなわち、本発明は、平行配向処理を施したセルに、光重合性モノマー、正の誘電率異方性を有する低分子液晶、およびカイラルドーパントを含有し重合開始剤がドーパされた液晶混合物であって、室温付近でスメクチックA相を呈し、それよりも高温でカイラルネマチック相を呈する液晶混合物を等方相状態で注入した

後、冷却してカイラルネマチック相とし該カイラルネマチック相状態で光重合させ、その後、上記スメクチック相を呈する温度に冷却し該温度において電界を印加することにより形成された白濁状態を初期状態とする高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント三元複合系から成ることを特徴とする液晶光学材料を提供する。さらに、本発明の好ましい態様に従えば、前記三元複合系に熱感応性色素を加えた四元複合系から成る液晶光学材料が提供される。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】（高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント）三元複合系から成り、白濁状態に情報を透明状態として熱書き込みができる本発明の液晶光学材料を得るには、光重合性モノマー、低分子液晶（正の誘電率異方性のもの）およびカイラルドーパントを含有し前記光重合性モノマー用の重合開始剤がドーパされ、室温付近、すなわち、一般的には0～60℃においてスメクチックA（S<sub>A</sub>）相を呈し、それよりも高温、すなわち、一般的には60～100℃においてカイラルネマチック（N\*）相を呈するような液晶混合物を調製し、この（光重合性モノマー／低分子液晶／カイラルドーパント）三元複合系を等方相状態で、平行配向処理したセルに注入した後、N\*相が出現する温度にまで冷却する。このN\*相状態では、液晶系の螺旋軸が基板に対して垂直になる分子配列、すなわち、液晶分子が基板に対して均一な平行配向（プレーナは以降）が得られ透明状態となる。

【0010】このN\*相状態で紫外光を照射し光重合性モノマーを重合させることにより（螺旋状に配列した）高分子ネットワークが形成し、液晶分子の初期配向（透明状態）を固定させることができる。その後、S<sub>A</sub>相が出現する温度にまで冷却するが、徐冷急冷にかかわらず、N\*相状態での液晶分子の均一な平行配向状態が透明状態として保持される。

【0011】この状態で電界を印加することにより液晶分子の長軸の方向を電界印加方向（基板に垂直方向）に変化させると、液晶分子の分子配向変化に伴うスメクチック相のマルチドメイン化や高分子ネットワークと液晶分子屈折率のミスマッチにより光学的に不均一状態となり、複合系は白濁（光散乱）状態となり、電解除去後もこの光散乱状態はそのままS<sub>A</sub>相の力学的強度に基づき安定にメモリーされる。

【0012】このようにして得られた白濁状態を初期状態とする（高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント）三元複合系から成る液晶光学材料を加熱すると系はN\*相に熱相転移し、液晶分子が基板配向膜のアンカリングおよび液晶分子と高分子ネットワークとの相互作用により、元のプレーナ分子配列状態へと変化する。光散乱状態から透明状態へと急激に変化する。加熱され透明状態に変化した複合系の部分は、徐冷急冷

にかかわらず室温付近ではS<sub>A</sub>相状態でメモリーされる。メモリーされた透明状態は、再び高周波の交番電界を印加することで消去できる。

【0013】このように、本発明に従う複合液晶系は、白濁状態に情報を透明状態として熱書き込みを行う光学材料として有用である。以下、本発明の液晶光学材料の構成成分、調製法、操作法などの実施の形態につき、必要に応じて図面を参照しながら詳述する。

【0014】本発明に従い白濁状態を背景に情報を透明状態として熱書き込みし、電界印加により情報を消去するモードの光学装置を作製するには、光重合性液晶モノマー、低分子液晶、カイラルドーパントおよび光重合開始剤を混合して液晶複合系を調製する。その際、複合系が室温付近（一般に0～60℃）でS<sub>A</sub>相であり、それより高温（一般に60～100℃）でN\*相であるS<sub>A</sub>⇌N\*相転移を示すように調製する。使用する光重合性モノマーと低分子液晶は、光重合性モノマーと低分子液晶の各々の常光屈折率n<sub>o</sub>と異常光屈折率n<sub>e</sub>とが実質的に等しく、さらに、n<sub>o</sub>とn<sub>e</sub>の差Δn（複屈折）と誘電率異方性Δεができるだけ大きくなるような組み合わせとする。

【0015】本発明において使用される光重合性モノマーとしては、アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基等の汎用の光重合性基を有する高分子樹脂の前駆体であって低分子液晶とカイラルドーパントに相溶し均一液晶相を呈するものであればいずれも使用できるが、液晶相の配向が乱れないようにするためには光重合性基を2個有する2官能性モノマーが好ましく、特に、低分子液晶とカイラルドーパントとの相溶性をよくするためとコントラストを良好とするためには、液晶構造またはこれに類似する構造を分子構造中に含むもの、例えば、最低1個のベンゼン環をその分子構造中に含むものが好ましい。また、これらの光重合性モノマーは単独あるいは他のモノマー、オリゴマーと混同しても使用できる。

【0016】また、本発明に従う複合系を構成する低分子液晶としては、通常の液晶表示素子に使用されている正の誘電率異方性のスメクチック低分子液晶および／またはネマチック低分子液晶が使用できるが、コントラストを良好とするためには、n<sub>o</sub>とn<sub>e</sub>の差Δnが0.15以上が望ましい。このような液晶は市販されている液晶から好適なものを選択して使用することができる。例えば、通常の電界制御複屈折（ECB）モードに使用される正の誘電率異方性を有するネマチック液晶としてE7、E8、E44、TL-205、TL-213、TL-215（メルク社製）、スメクチック液晶としてS2、S6（メルク社製）などのものが好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0017】また、カイラルドーパントとしては、分子構造中に不斉炭素を有する光学活性化合物であって、本発明に従う複合系を構成する光重合性モノマーと低分子



液晶の混合物に相溶するものが使用される。カイラルドーパントの混合比は、目的とする複合系の螺旋ピッチ長により決定される。市販されているCB-15、S-811、S-1082、ZLI-4572（メルク社製）などのものが好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。螺旋ピッチ補償用として2種類以上のカイラルドーパントを用いてもよい。カイラルドーパントは、一般に、液晶を形成する分子構造またはそれに類似した構造を有する低分子化合物であるが、そのような低分子化合物に限定されず、光重合性モノマーや高分子であってもよく、例えば、あらかじめ不斉炭素を含むモノマーを共重合し、その骨格中に不斉炭素を有する部位を設けた高分子なども使用できる。

【0018】本発明に従う複合系を作製するのに用いられる光重合開始剤としては、2,2-ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサゾン系、ジアゾニウム系、スルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、セレンニウム塩系等の通常的光重合開始剤が使用できる。光重合開始剤は、液晶表示素子の外観上の均一性から、光重合性モノマーと液晶の混合物に溶解あるいは相溶するものが使用される。このような光重合開始剤は、少量（一般に光重合性モノマーに対して1～2モル%）添加すればよい。

【0019】本発明に従う（光重合性モノマー／低分子液晶／カイラルドーパント）三元複合系を作製するには、各成分の組成比は、光重合性モノマーと低分子液晶の合計を100重量%として、光重合性モノマーを3～10重量%、低分子液晶を90～97重量%とし、低分子液晶に対してカイラルドーパントを0.3～10重量%とするのが好ましく、また、光重合性モノマーに対して光重合開始剤0.1～0.2重量%添加するのが好ましい。光重合性液晶モノマーを10重量%以上にする、紫外線照射後の作製されたセルは熱書き込み時における透明性が悪くなり、かつ電界による消去における応答速度が遅くなる。一方、光重合性モノマーの量が低すぎ、3重量%以下になると複合系そのものの調製が困難になる。また、カイラルドーパントが0.3重量%より少ないと所望の螺旋構造（カイラルネマチック相）を形成することができず、10重量%より多くなると相分離が起こり液晶性がなくなってしまう。

【0020】高分子ネットワークを利用した本発明の三元複合系は、安定なメモリー性を示すスメクチック相を室温付近で広範囲に設定可能であり、かつ、その組成比を変化させることでその $S_A \rightleftharpoons N^*$ 相転移温度を自由に設定可能である。

【0021】本発明に従う液晶光学材料を作製するには、上記のように光重合性液晶モノマー、光重合開始剤、正の誘電率異方性低分子液晶、およびカイラルドーパントを混合した複合系を、液晶分子の配向処理（平行配向処理）を施した電極付きセルに等方相状態で毛管現

象により封入する。図1（a）は、本発明により作製される液晶光学装置の典型例の断面図（正の誘電率異方性を有する液晶を使用する場合）を示すものである。図に示されるように、複合系収容セルは、一般に、上限の基板（1）、（2）およびその内側に配設された透明電極（3）、（4）、高分子材料等を塗布し、配向処理したホモジニアス液晶配向膜（5）、（6）から構成され、その間をガラスまたは高分子材料などから成るスペーサ（7）、（8）が挟持されている。スペーサ（7）、（8）の厚みは、一般に2～100 $\mu\text{m}$ 程度とする。

【0022】図1は、本発明に従う複合系セル作製法および白濁→透明熱書き込み・消去モードにおける複合系セルの分子配列変化を示した模式図である。上記のように複合系をサンドイッチしたセルを冷却して複合系の $N^*$ 相温度領域で数分間保持（アニーリング）すると、図1（a）に示されるように、複合系は、 $N^*$ 相内に出現する螺旋の軸が両基板に対して垂直になる分子配列、つまり液晶分子の長軸が基板に対して平行となる初期均一平行配向（プレーナ分子配列）が得られ透明状態となる。

【0023】次に、この複合系を $N^*$ 相状態で紫外光を照射し系内の光重合性液晶モノマーを重合させることにより、図1（b）に示されるように、系内に高分子ネットワークを形成させ液晶分子の初期プレーナ分子配列状態を固定化して（高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント）複合系を調製する。

【0024】その後、セルを $S_A$ 相を呈する温度に冷却する。図1（c）に示されるように、複合系は、降温した室温付近では $S_A$ 相状態であり、徐冷急冷（降温速度）にかかわらず $N^*$ 相状態での液晶分子の均一な初期平行配向状態が透明状態としてメモリーされる。この透明状態は液晶分子と光重合性モノマーの常光・異常光屈折率 $n_e$ と $n_o$ がほぼ一致していることに基づいている。この状態の複合系の分子配列は、巨視的には $N^*$ 相に特有なプレーナ分子配列状態を示しているが、微視的には $S_A$ 相に特有な層構造という分子秩序性を示している。

【0025】その後、図1（d）に示されるように、複合系に $S_A$ 相における閾値駆動電圧値以上の交番電界を印加した場合、正の誘電率異方性である低分子液晶の分子長軸は電界方向（基板に垂直方向）へ平行に再配列しようとする液晶分子の分子配列変化が誘起される。この低分子液晶の再配列のし易さが系内に形成された高分子ネットワークとの界面からの距離に依存するため、電界印加により複合系中で局所的に分子配列状態が異なる不均一な液晶分子配列状態へと変化する、つまり、 $S_A$ 相のフラグメントがランダム配列を形成した $S_A$ 相のマルチドメイン化や高分子ネットワークと液晶分子の屈折率のミスマッチにより、複合系は光学的に不均一状態となり、白濁（光散乱）状態と変化する。この複合系の強い

光散乱状態は、図1(e)に示されるように、印加電界を除去してもS<sub>A</sub>相の力学的強度に基づき安定にメモリーされ、白濁状態(光散乱状態)を初期状態とする複合系から成る液晶光学材料が得られる。

【0026】初期白濁状態にあるこの複合系を局部的にS<sub>A</sub>-N\*相転移温度以上に加熱すると、加熱された部分の複合系は、熱相転移しN\*相に変化する(図1

(f))。そして、系内に形成されている高分子ネットワークにより複合系中の液晶分子配列は図1(e)から図1(f)へと変化し均一なプレーナ配向状態となり、複合系は、加熱された部分のみ白濁状態から透明状態になる。これは、液晶分子が平行配向基板のアンカリングや系内に形成された高分子ネットワークとの相互作用により透明状態となるプレーナ分子配列状態へ再配列変化するので、0.1K温度幅以内で光散乱状態から透明状態へと急激に変化することができる。加熱され透明状態に変化した複合系の部分に相当する情報は系を室温付近に冷却することにより保存されるが、本発明の複合系においては徐冷急冷にかかわらず室温付近ではS<sub>A</sub>相状態で安定にメモリーされる〔図1(g)〕。

【0027】メモリーされた透明状態(情報)の消去法は二つある。一つは、S<sub>A</sub>相状態で複合系に再び高周波の交番電界(1kHz、10~60Vrms)を印加することで消去できる(全面情報消去)。もう一つは、複合系にS<sub>A</sub>相の分子再配列を誘起しないがN\*相の分子再配列を誘起する程度の電界強度を有する電界を印加しながら、複合系が図1(g)に示されるような透明状態にあるS<sub>A</sub>相から図1(i)に示されるN\*相に変化するまで局所的に加熱することであり、加熱された部分の複合系はフォーカルコニック分子配列となり光散乱状態へと変化する。次に、電界を印加しながら複合系を冷却すると図1(j)のようになり、それから電場を除去すると安定なメモリー性を有するS<sub>A</sub>相において図1

(j)に示されるように光散乱状態としてメモリーされる。この電界印加・加熱のデュアル方法では、数Vrmsの低電圧駆動で図1(g)に示されるような熱書き込みされた複合系のS<sub>A</sub>相での透明状態(情報)を図1(i)に示されるようなS<sub>A</sub>相での光散乱状態(白濁状態)へと変化させ局所的に情報を消去することができる。

【0028】従来の熱書き込み用S<sub>A</sub>液晶表示素子は、透明状態を背景として情報を白濁状態として熱書き込みし、電界印加により情報を消去するモードであったが、以上に詳述した本発明の複合系は、それとは逆である白濁状態を背景として透明状態を情報として熱書き込みし、電界印加により情報を消去するモードである熱書き込み用液晶光学素子である。ここで、透明状態のS<sub>A</sub>相は複合系の中に占める高分子ネットワークの分率が多ければ多いほど安定であるが光散乱状態のS<sub>A</sub>相は複合系の中に占める高分子ネットワークの分率が少なければ少

ないほど安定である。そして、複合系の中に占める高分子ネットワークの分率を最適に調製すると、熱書き込みの透明状態と光散乱の背景を8ヶ月間以上の長期間保持ができる。また、本発明の熱書き込み用液晶光学素子のコントラストは高く、40:1程度の高いコントラストを得ることができる。

【0029】本発明に従う光学装置または光学材料においては、複合系のカラー化やコントラストを向上させるために、あるいは、レーザー光を使用した高速熱書き込みにおける系の熱感応性を向上させるために熱感応性色素を混合することが好ましい。そのような色素としては通常のゲスト・ホスト(GH)に使用されているアゾ系、アントラキノン系、ナフトキノン系、ペリレン系、キノフタロン系、アゾメチン系などが好ましく使用される。その中でも、耐光性の点からアントラキノン系単独、あるいは必要に応じて他の色素と混合したものが好ましい。これらの2色性色素は必要な色によって、各種選択されて使用される。また、2色性色素は、液晶表示素子の外観上の均一性から、光重合性モノマーと低分子液晶およびカイラルドーパントの混合物に溶解あるいは相溶するものが使用される。

【0030】図2は、上記したような本発明の(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)複合系のS<sub>A</sub>-N\*熱相転移に基づく熱・電気光学効果特性を模式的に示したもの(正の誘電率異方性を有する液晶を使用する場合)である。本発明の複合系では、複合系の組成比を変化させることで、室温付近の温度にS<sub>A</sub>-N\*相転移温度(T<sub>S<sub>A</sub>-N\*</sub>)を調整し、さらにN\*相に出現する螺旋ピッチ長を容易に制御できる。本複合系では、結晶化温度が273K未満と十分に低い、または、結晶化を全く起こさずS<sub>A</sub>相がガラス化する。

【0031】以上の記述から理解されるように、(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系、および、これに熱感応性色素を加えた四元複合系から構成される本発明の液晶光学材料は、高速応答、高コントラスト、安定なメモリー性を有し、低出力レーザー光による熱書き込み可能な光学材料として各種の記録媒体、表示装置(ディスプレイ)、光シャッターなど多くの用途に応用することができる。

【0032】なお、本発明の液晶光学材料について補足すると、本発明に従う(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)複合系は、これに側鎖型液晶共重合体(側鎖に液晶と類似の分子構造を有するコポリマー)を加えて使用することもできる。そのような側鎖型液晶共重合体の好ましい例は、本出願人と同一の出願人による同時出願の「側鎖型液晶共重合体を利用する熱書き込み用液晶光学材料」(特願平11-273824)に開示されている。

【0033】

【実施例】次に、本発明の実施例を記すが、本発明はこ



の実施例によって制限されるものではない。

実施例1：(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系による白濁→透明熱書き込み特性

図3に、本実施例で調製した試料の各構成成分の化学構造式を示す。なお、図3においてK、S<sub>A</sub>、N、Iの間の数字は、K(ガラス相)、S<sub>A</sub>(スメクチックA相)、N(ネマチック相)およびI(等方相)の間の相転移温度を示す。例えば、光重合性モノマー(光重合性液晶モノマー)MPBAHBは、ガラス→ネマチック相転移が356.4Kであり、ネマチック→等方相転移が388.8Kである。

【0034】複合系試料は共通良溶媒であるアセトン溶液から溶媒蒸発法により調製した。〔光重合性液晶モノマー(MPBAHB)/S<sub>A</sub>低分子液晶(S6)とN低分子液晶(E48)/カイラルドーパント(ZLI-4572)〕複合系に光重合開始剤2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(0.8wt%(重量%))ドープした試料を液晶評価用標準平行配向セル(ITO透明電極膜付硝子基板、セル厚10±0.5μm、電極面積10μm×10μm、抵抗10Ω以下、ポリイミド平行配向処理ソーダライム硝子、イー・エッチ・シー(株)社製)に等方相状態で注入し、N\*相を示す温度で紫外線(4W、365nm)を照射することで(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系セルを調製した。高分子ネットワークの形成を走査型電子顕微鏡(SEM)観察、複合系試料の熱的挙動、相転移挙動および凝集状態を示差走査熱量(DSC)測定、偏光顕微鏡(POM)観察および広角X線回折(WAXD)測定より確認した。複合系の熱光学および電気光学特性は、He-Neレーザーを光源として温度および印加交番電界に対するセル透過光強度変化をフォトダイオードで測定することで評価した。

【0035】合成した光重合性液晶モノマーMPBAHB、正の誘電率異方性スメクチックA液晶S6(メルク社製)、正の誘電率異方性ネマチック液晶E48(メルク社製)およびカイラルドーパントZLI-4572(メルク社製)を4.8:76.2:18.1:0.9重量分率で混合した複合系に市販の光重合開始剤2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(TCI社製)を0.8重量%ドープした。DSC測定およびPOM観察から、この複合系試料のK-S<sub>A</sub>、S<sub>A</sub>-N\*およびN\*-Iの相転移温度(K)はそれぞれ、278.0、320.2および337.8であった。

【0036】図1は作製した複合系試料の白濁→透明熱書き込み・消去モードにおける複合系セル内の分子配列変化を示した模式図である。室温以上の温度でS<sub>A</sub>⇌N\*熱相転移を示す上記複合系試料を液晶評価用標準平行配向セルに等方相状態で注入すると、N\*相を示す温度領域では、プレーナ分子配列となり透明状態となった

(図1(a))。次に、紫外線(4W、365nm)を20分間照射すると、光重合性モノマーの光重合反応により複合系内に高分子ネットワークが形成され、プレーナ分子配列が固定化された(図1(b))。降温すると複合系はプレーナ分子配列を維持したままS<sub>A</sub>相に相転移することがDSCおよびWAXD測定から確認され、そのプレーナ分子配列は現在まで8ヶ月間以上安定に維持され透明状態を示した(図1(c))。

【0037】このようにして、(高分子ネットワーク/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系を調製した。DSC測定およびPOM観察から、高分子ネットワークが形成された複合系のK-S<sub>A</sub>、S<sub>A</sub>-N\*およびN\*-Iの相転移温度(K)はそれぞれ、271.0、323.7および337.2Kであり、室温を含む広い温度範囲でS<sub>A</sub>相を呈し、また、N\*相のピッチ長は3.2μmであった。また、複合系に閾値駆動電圧値(測定温度298、308、320Kで各々33、29、12Vrms)以上の交番電界(周波数1kHz)を印加した場合、正の誘電率異方性である低分子液晶の分子長軸は電界方向に平行に再配列しようとする。この低分子液晶の再配列のし易さが高分子ネットワークとの界面からの距離に依存するため、電界印加により複合系中で局所的に配列状態が異なる不均一な液晶分子配列状態へと変化し、複合系が透明状態から強い光散乱状態へと変化する(図1(d))。

【0038】複合系の強い光散乱状態は、印加電界を除去しても、S<sub>A</sub>相の力学的強度に基づき少なくとも8ヶ月間以上安定にメモリーされた(初期白濁状態、図1(e))。次に、セルを局所的にS<sub>A</sub>⇌N\*相転移温度以上に加熱すると複合系の分子配列は図1(e)から図1(f)へと変化し、加熱された部分のみ白濁状態から透明状態へと変化する。熱書き込みされた透明状態は、冷却後もそのままS<sub>A</sub>相で安定にメモリーされた(図1(g))。

【0039】図4は〔MPBAHB/S6/E48/ZLI-4572、4.8/76.2/18.1/0.9wt%〕から成る複合系の白濁→透明状態熱書き込みモードの熱光学特性である。この複合系はS<sub>A</sub>の初期白濁状態(図4(e)からS<sub>A</sub>→N\*相転移温度以上の加熱により、透明状態へと不連続的に変化した(図4の曲線1と2)。複合系の白濁→透明状態への変化に要する温度幅は約0.1Kで、この状態変化に要する時間は、昇温速度10Kmin<sup>-1</sup>で約600ms、昇温速度30Kmin<sup>-1</sup>で約200msで、またコントラストは約40:1であった。また、加熱によって得られた透明状態は冷却後もそのままS<sub>A</sub>相で安定にメモリーされた(図4(c))。また、複合系に交番電界を印加した場合、熱書き込みされた透明状態は消去され初期の白濁状態に変化した(図4(e))。

【0040】図5は338Kに熱したペンを用いて複合

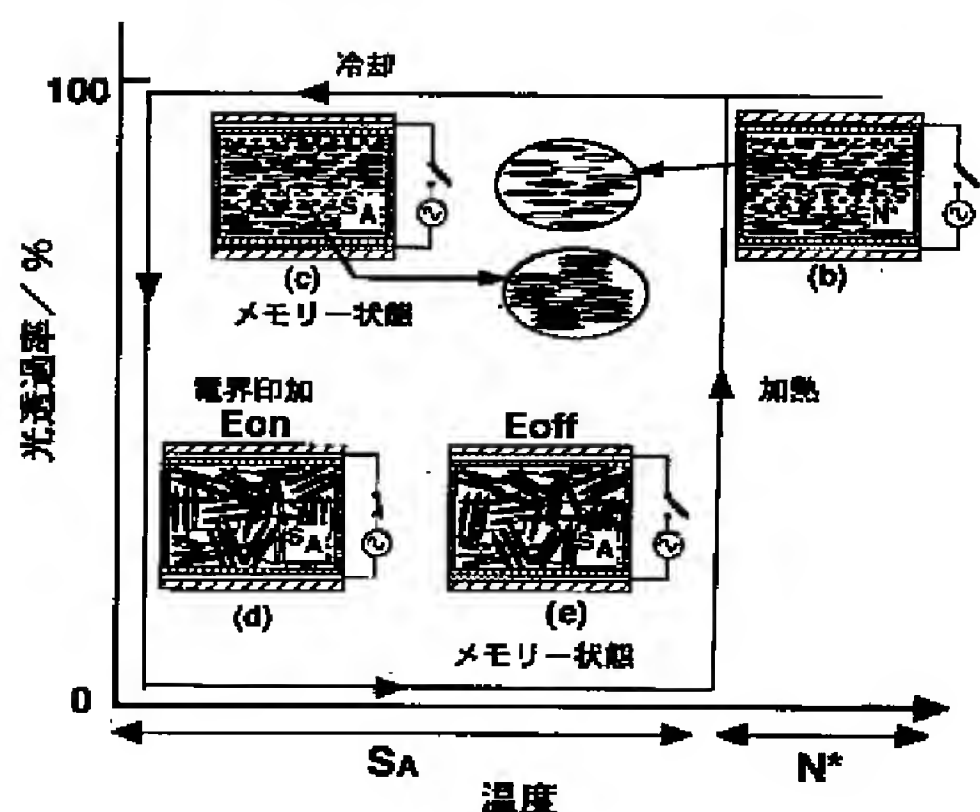
系セルに文字Tを熱書き込みしメモリーさせた写真である。白濁した背景と熱書き込みされた光散乱状態のセル光透過率が8ヶ月間を経ても安定にメモリーされたままであった。

【0041】以上の結果から、(高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント)複合系を用いて、白濁した背景に透明な情報を熱書き込みし、電界印加により情報を消去する高速書き込み、高コントラスト、安定なメモリー能などの特徴を示す新規熱書き込みモードを構築できることを確認した。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の液晶光学材料は、高コントラストで安定なメモリー能を有し、低エネルギーで高速の情報の熱書き込みおよび消去が可能な光学材料、特に白濁状態に情報を透明状態として熱書き込むことのできる光学材料として、各種の記録媒体、表示装置、光学素子等に広く応用することができる。例えば、本発明の液晶光学材料は、ペーパーホワイト表示モードとしてOA用紙に代わるリライタブル記録用紙、感熱記録紙の変わりにFAX用紙、コピー用紙、プリンター用紙に用いる他、プリペードカードや証明書の表示やOHPのような投射型ディスプレイなどの記録表示媒体へ適用され、さら

【図2】



に、省エネルギー液晶表示ディスプレイ、光変調素子、液晶テレビ、液晶シャッター等に広く応用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により作製される(高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント)三元複合系を使用した液晶光学装置の典型例の断面図を示す図であり、その作製手順と熱書き込み、局所情報消去および全面情報消去を模式図に示した図である。

10 【図2】本発明により作製される(高分子ネットワーク／低分子液晶／カイラルドーパント)複合系試料をSA-N\*熱相転移に基づく熱・電気光学効果特性を示した模式図である。

【図3】実施例1における(光重合性モノマー／低分子液晶／カイラルドーパント)三元複合系の構成成分と光重合開始剤の化学構造式を示す。

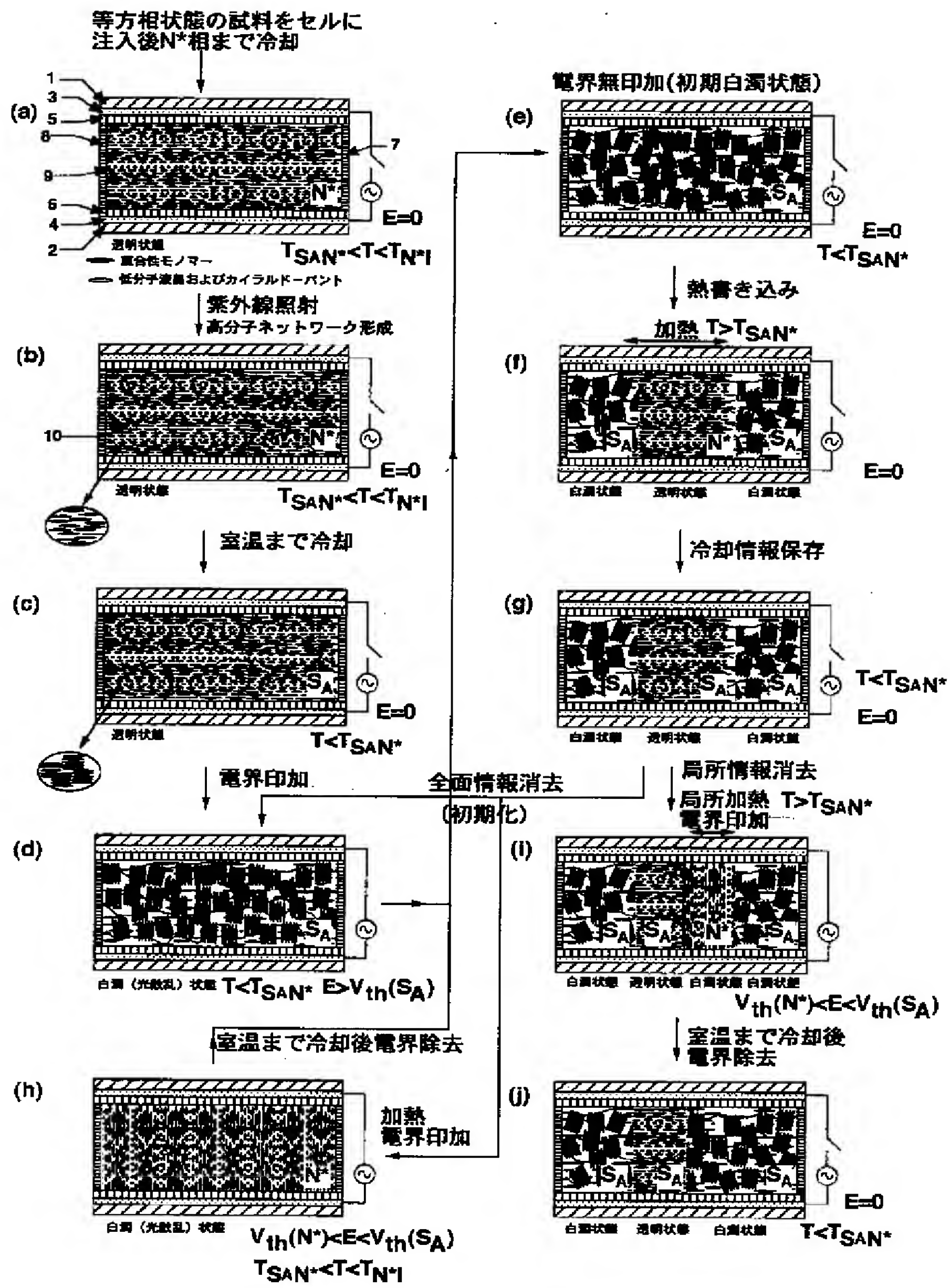
【図4】実施例1における(光重合性モノマー／低分子液晶／カイラルドーパント)複合系試料の白濁→透明熱書き込み・消去モードにおける熱光学特性と複合系セル内の分子配列変化を示した模式図である。

20 【図5】実施例1における338Kに熱したペンを用いて複合系セルに文字Tを熱書き込みしメモリーさせた液晶薄膜の写真である。

【図3】

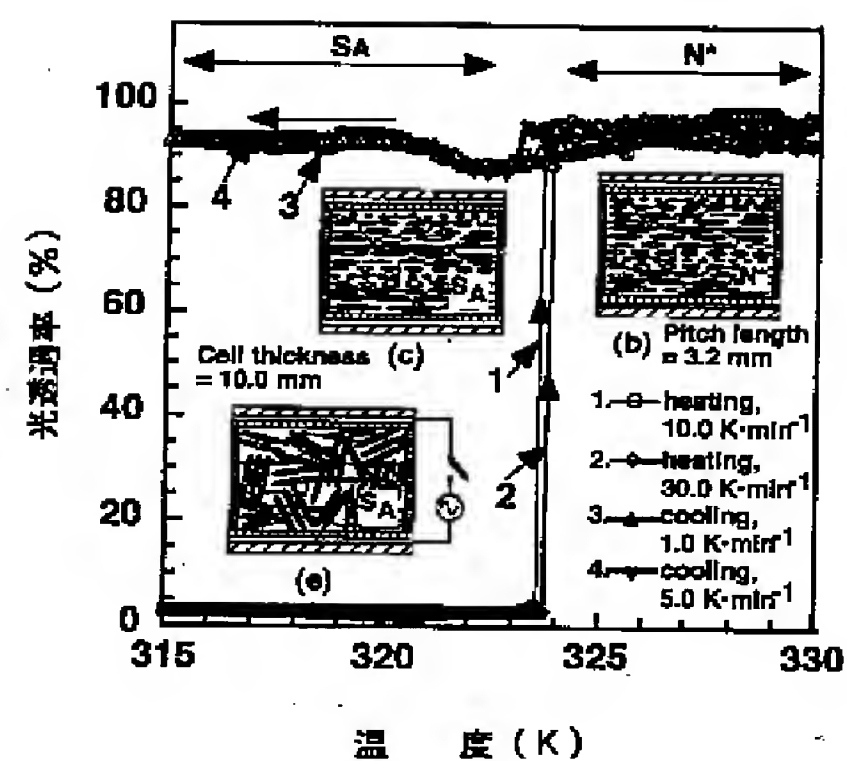
1. 光重合性液晶モノマー  
UV Polymerizable Liquid Crystal Monomer  
K 356.4 N 388.8 I  
CH2=CH-COO-(CH2)6-O-COO-C(CH3)2-COO-C(CH3)2-COO-(CH2)6-OOC-CH=CH2
2. スメクチック低分子液晶  
Smectic-A LC: S6 (Merck Co., Ltd.)  
K 289.3 SA 332.3 N 333.0 I
3. ネマチック低分子液晶  
Nematic LC: E48 (Merck Co., Ltd.)  
K 254.2 N 360.2 I
4. カイラルドーパント  
Chiral Dopant: ZLI-4572 (Merck Co., Ltd.)  
Right-handed  
K 133.0 I  
C6H11-C6H4-COO-CH(CH3)-CH2-C6H4-COO-C6H11
5. 光重合開始剤  
Photoinitiator: 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (TCI Co., Ltd.)  
CC(=O)c1ccccc1OC(C)(C)OC

【図1】

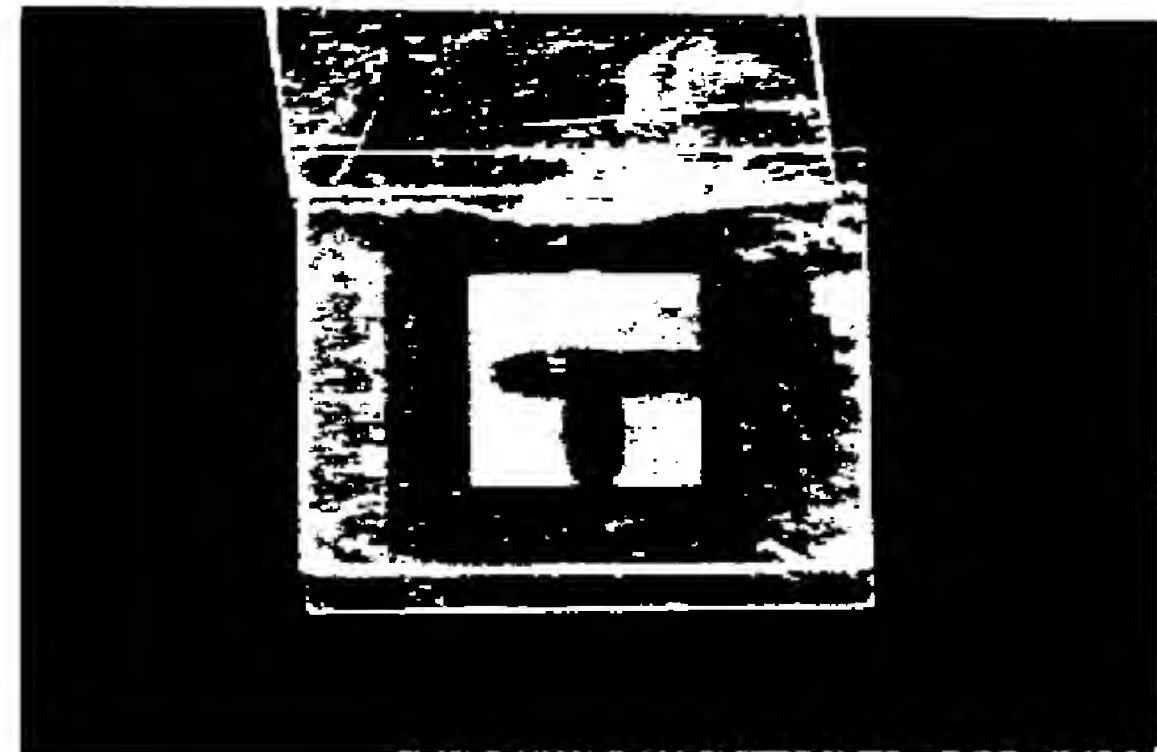




【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 F 1/13  
G 0 9 F 9/35

識別記号

5 0 0  
3 0 3  
3 0 5

F I

G 0 2 F 1/13  
G 0 9 F 9/35

テームコード' (参考)

5 0 0  
3 0 3  
3 0 5

(72)発明者 楊 槐

福岡県福岡市中央区天神1-1-1 アクロス福岡9F 財団法人福岡県産業・科学技術振興財団内

(72)発明者 山根 大和

福岡県福岡市中央区天神1-1-1 アクロス福岡9F 財団法人福岡県産業・科学技術振興財団内

(72)発明者 梶山 千里

福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学大学院工学研究科内

(72)発明者 菊池 裕嗣

福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学大学院工学研究科内

(72)発明者 村田 敬重

茨城県つくば市東光台5-10 日本油脂株式会社筑波研究所内

F ターム(参考) 2H088 EA62 GA02 GA04 GA10 GA13

GA17 JA22 MA01 MA02 MA20

2H089 HA04 JA04 KA04 KA08 QA16

RA16 TA07

4H027 BA02 BB07 BB11 BC08 BD08

BD17 BD20 CF02 CJ01

5C094 AA06 AA22 BA09 BA43 BA49

EA05 EB02 ED14 ED20 FB01

FB20 GA01 GA02 GA03

**PAT-NO:** JP02001100189A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001100189 A  
**TITLE:** THERMAL WRITING LIQUID  
CRYSTAL OPTICAL MATERIAL  
UTILIZING POLYMER NETWORK  
**PUBN-DATE:** April 13, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
YO, KAI	N/A
YAMANE, YAMATO	N/A
KAJIYAMA, CHISATO	N/A
KIKUCHI, HIROTSUGU	N/A
MURATA, TAKASHIGE	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP	N/A
NOF CORP	N/A
KAJIYAMA CHISATO	N/A

**APPL-NO:** JP11274012  
**APPL-DATE:** September 28, 1999

**INT-CL (IPC):** G02F001/1334 , C09K019/02 ,  
C09K019/54 , G02F001/13 ,  
G09F009/35

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal optical material showing a reversible optical switching memory function capable of heat mode writing to write information as a transparent state in a cloudy state utilizing a thermal electro-optical effect and erasing with a electric field effect, having a stable memory function in a wide temperature range including room temperature, making fast thermal writing possible with low output by laser beam and having high contrast.

SOLUTION: A liquid crystal compound containing a photo polymerizable monomer, a low molecular weight liquid crystal with positive dielectric anisotropy and a chiral dopant and doped with a polymerization initiator and exhibiting a smectic A phase at the room temperature and a chiral nematic phase at higher temperature is injected in a homogeneously alignment-treated cell in an isotropic state. Subsequently it is cooled to result in a chiral nematic phase and photo polymerization is carried out in the chiral nematic state. The cloudy state formed by the subsequent cooling to a temperature in which the smectic phase is exhibited and the application of the electric field at the temperature is set to be the initial state of the liquid crystal optical material composed of a ternary composite system of a polymer network, the low molecular weight liquid crystal and the chiral dopant or a quaternary composite system with addition of a thermo sensitive pigment.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO